

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **60-216461**
(43) Date of publication of application : **29.10.1985**

(51) Int. CI. **H01M 6/16**

(21) Application number : **59-070425** (71) Applicant : **NEC CORP**
(22) Date of filing : **09.04.1984** (72) Inventor : **OI MASASHI
SUZUKI TETSUO**

(54) CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To allow a cell to be used under the high-temperature environment by using an electrolyte made of metal ions of I or II group and a nonaqueous electrolyte mainly composed of a specific copolymer made of dimethyl siloxane and polyethylene oxide.

CONSTITUTION: An electrolyte made of metal ions of I or II group is used, and a nonaqueous electrolyte mainly composed of a copolymer made of dimethyl siloxane and polyethylene oxide as expressed by a constitutional formula is used. This nonaqueous electrolyte has no boiling point, and its vapor pressure is low even at a high-temperature. Accordingly, even if a cell is stored or used at a high-temperature, the internal pressure of the cell never rises, and the deterioration of the characteristics such as leakage or blowout does not occur.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-216461

⑫ Int.CI.
H 01 M 6/16

識別記号 庁内整理番号
7239-5H

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 電池

⑮ 特願 昭69-70425

⑯ 出願 昭59(1984)4月9日

⑰ 発明者 大井 正史 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
 ⑱ 発明者 鈴木 哲雄 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
 ⑲ 出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
 ⑳ 代理人 弁理士 内原 音

明細書

1. 発明の名称

電池

2. 発明の範囲

周知常識の1族または2族に属する金属のイオンからなる電解質と、 $\text{Me}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Me}$ で表されるジメチルシリコキサンとポリ(エチレンオキサイド)との共重合体を主成分とする非水系解液を有することを特徴とする電池。

3. 発明の詳細を説明

(技術分野)

本発明は電池に関し、とくに高溫使用に耐えうる非水系解液を有する電池に関する。

(従来技術)

リチウム、マグネシウムなどの軽金属を負極物質とし、フッ化鋰、硫酸銅クロム酸銀、二酸化マンガンなどを正極物質とし、非水系の有機

電解液を用いる有機電解質電池は、高エネルギー密度を有する電池として知られ、なかでもリチウム電池は小型あるいは携帯用電子機器のめざましい普及に伴って急速にその需要を高めている。

電子機器の普及に伴い、その使用環境や使用条件も多様にわたり、特殊な環境における使用可能な電池も必要となっている。例えば高溫環境もそのひとつであり、エンジンやモーター、あるいは熱源などの付近で使用される電子機器が増加、これに使用される高い信頼性を有する電池が必要となっている。

従来の有機電解質電池は他の水溶液系の電池に比べて使用温度範囲の広いものであるが、使用される有機溶剤の沸点と蒸気圧の関係で一般的に温度60~80°Cが高溫側の使用限界になっている。このため従来の電池はこの限界温度以上で使用した場合には、電池の内圧が上昇し漏液を生じたり、電池性能の劣化を招く。さらには電池が破裂するなど様々な障害を起こし、信頼性に欠けるものであった。また、使用温度範囲内ではあっても、高い

特開昭60-216461(2)

温度側での長期保存や長期使用は電池性能を劣化させるため、そのような使用にはあまり適していなかった。

高圧で使用する電池として溶融塩を電解質とする一連の固体電解質電池が開発されているが、これらは高温でしか使用することができないうえに、その使用温度が高すぎるため、大規模な発電システムを要し、特殊用途以外に広く実用化されるに至っていない。

(発明の目的)

本発明の目的は、かかる従来の有機電解質電池および固体電解質電池の欠点を除去した電池を提供することにある。

(発明の構成)

本発明によれば、周期律表のⅠ族またはⅡ族に属する金属のイオンからなる電解質と、

$\text{Me}-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{Me}$ で表わされるジメチルシロキサンとポリ(エチレンオキサイド)との共重合体を主成分とする非水電解液を有すること

- 3 -

を特徴とする電池が得られる。

本発明のジメチルシロキサンとポリ(エチレンオキサイド)から成る共重合体は、主鎖中にエチレンオキサイド基を有するために溶解率が高く、種々の電解質を溶解・溶解する能力に優れている。また、ジメチルシロキサン基を有しているためにガラス転移点(T_g)が低く、常温で低粘度の液状を呈し、イオンの移動度が高い。

この非水電解液(以下電解液と称す)は溶剤の代りに液状の高分子化合物を用いていることから、沸点を持たず、高温中でも蒸気圧が低い。したがって高温中で電池を保存あるいは使用しても、電池の内圧が上ることなく、爆破・破裂や物性劣化などは起らない。

(実施例)

以下、本発明を実施例にて第1図～第4図を参考して詳細に説明する。

負極活性物質にリチウム、正極活性物質に二酸化マンガンを用い、第1図のようコイン型電池を作製した場合について説明する。

- 4 -

電解液は次のように準備した。

ジメチルシロキサンとポリ(エチレンオキサイド)との共重合体は、通常の方法によりジメチルジクロロシランとポリ(エチレングリコール)とをベンゼン溶媒中で脱塩酸総合反応し、透明で粘性を有する液体として得られる。

ここでは、 $\text{Me}-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{Me}$ で表わされるポリ(エチレンオキサイド)のうち α が 1, 3, 4 および 9 である、モノー、トリ-, テトラー-, ノナ(エチレンオキサイド)を含む共重合体の合成例を示す。合成に際し、試料の仕込み量を第1表に示した。

第 1 表

No.	共重合体名	ジメチルジクロロシラン		ポリ(エチレングリコール)	
		量(g)	モノマー名	量(g)	モノマー名
1	ジメチルシロキサン -エチレンオキサイド	5.409	エチレン グリコール	2.601	
2	ジメチルシロキサン -トリエチレンオキサイド	5.567	トリエチレン グリコール	6.514	
3	ジメチルシロキサン -テトラエチレンオキサイド	5.376	テトラエチレン グリコール	8.051	
4	ジメチルシロキサン -ノナエチレンオキサイド	5.431	ノナエチレン グリコール	168.31	

- 5 -

-328-

反応条件は、初めの 7.2 時間は活性のジメチルジクロロシランが反応するまで温度 10 °C で徐々に反応させ、次に温度 60 °C で 7.2 時間反応を促進し、さらに減圧下で 2.4 時間反応させることにより各々の共重合体を得た。この際とくにジメチルジクロロシランは水との反応性が強いため、充分に乾燥したアルゴン不活性ガスを流しながら合成を行った。

次に、電解質濃度が 5 質量% になるよう秤量した電解質をベンゼンを溶媒として共重合体中に分散・溶解させた後、温度 60 °C にて 5 時間ベンゼンを真空留去することにより電解液を得た。第 2 段に、電解液を構成する共重合体と電解質の組み合せ、および電導度を示した。なお、電導度は白金電極を用いた電導度計で周波数 50 Hz で測定した。

正極体 1 は次のように準備した。

正極活性物質の二酸化マンガン 1.0 質量部と導電剤のアセチレンブラック 1.0 質量部と結着剤のテフロン粉末 1 質量部と電解液 3 質量部を十分に混合

- 6 -

特開昭60-216461(3)

第 2 表

電解液 No	共 壅 合 体	電解質	電導度 (S/cm)
a	ジメチルシロキサン -エチレンオキサイド	LiC ₈ O ₄	1.3×10 ⁻⁴
b	ジメチルシロキサン -トリエチレンオキサイド	LiC ₈ O ₄	2.0×10 ⁻⁴
c	ジメチルシロキサン -ノナエチレンオキサイド	LiC ₈ O ₄	2.7×10 ⁻⁴
d	ジメチルシロキサン -ブタエチレンオキサイド	LiC ₈ O ₄	4.7×10 ⁻⁴
e	"	LiBF ₄	5.0×10 ⁻⁴
f	"	LiSCN	3.4×10 ⁻⁴
g	"	LiCF ₃ COO	7.5×10 ⁻⁴
h	"	LiC ₈ SO ₄	6.0×10 ⁻⁴

し混合ペースト得た。この混合ペースト 0.6 g/cm³を圧力 2.000 kg/cm²で加圧成形し、直径 1.7 mm 厚さ約 1.0 mm のペレットを形成した。このペレットをさらに電解液中に浸し十分に電解液を吸み込ませたものを正極体 1 とした。

隔壁 2 は、厚さ 0.25 mm のポリプロピレン製の

- 7 -

を第 4 図の G, H に示す。また、比較のために高温保存をしない電池の特性を第 4 図の G', H' に示す。

本実施例で作製した全ての電池は、高温保存や高温放電の際にも漏液や破裂などの故障がなく良好な特性を示した。とくに高温になるほど電解液の電導度が高くなり放電特性が向上した。また高温保存させても特性劣化がほとんど見られなかつた。なお、(4)本実施例では電池作製までの全ての工程は、アルゴン不活性ガス雰囲気下で行われた。但し本実施例では他の試験温度を高温側で 100°C までとした。熱収縮リングや不織布の材質を耐熱性の優れたものを用いれば、さらに高い温度でも使用することが可能である。(5)本実施例では負極活性物質にリチウムを、正極活性物質に二酸化マンガンを用いた電池について記述したが、前述した他の活性物質を用いた場合や電解液にナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの塩を用いた場合にも良好な特性を示すことは勿論である。

以上、本発明には次の効果がある。

- 9 -

-329-

不織布を直径 1.8 mm で矧り抜き、これを電解液中に 24 時間浸漬し、十分に電解液を吸み込ませて準備した。

負極体 3 は厚さ 0.5 mm のリチウムシートを直径 1.5 mm で打ち抜いて準備した。

次に内側にステンレスメッシュ 4 を接続した上下の外殻ケース 5, 6 中に上から正極体 1, 隔壁 2, 負極体 3 の順に積層して収容し、外殻ケース 6 の端部を絶縁リング 7 を介してカシメて密封し、第 1 図のような外径 2.0 mm, 厚さ 2.5 mm のコイン型電池を作製した。

この電池を各々温度 20°C, 60°C, 100°C の各恒温槽に入れ、負荷抵抗 2.5 KΩ を取り付けて放電させた。第 2 図の (b) の電解液を用いた場合の各々の放電特性を第 2 図の A, B, C に、また (c) の電解液を用いた場合の各々の放電特性を第 3 図の D, E, F に示す。

次に、温度 100°C の恒温槽に 10 日間保存した後、常温で負荷抵抗 2.5 KΩ を取り付けて放電させた。c, d の電解液を用いた場合の放電特性

- 8 -

(i) 高温環境においても蒸気圧が極めて低く、内圧増大による漏液や破裂の危険性がない。

(ii) 經時的大劣化の極めて少ない高信頼性の電池が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明によるコイン型電池の断面図、第 2 図～第 4 図はその放電特性である。

1 ……正極体、2 ……隔壁、3 ……負極体、4 ……ステンレスメッシュ、5, 6 ……外殻ケース、7 ……絶縁リング、A, D ……温度 20°C での放電特性、B, E ……温度 60°C での放電特性、C, F ……温度 100°C での放電特性、G, H ……温度 100°C で 10 日間保存した後の常温での放電特性、G', H' ……常温での放電特性。

代理人 水理士 内 岸 雄

特開昭60-216461(4)

